

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-142385

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

G01N 30/24  
G01N 30/04  
G01N 30/26  
G01N 30/68  
G01N 30/88

(21)Application number : 09-310690

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 12.11.1997

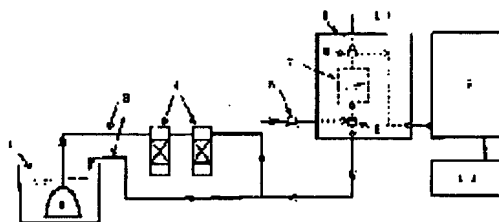
(72)Inventor : TAGUCHI MASAMITSU  
SHIOMI KAZUAKI  
UKITA EIJI

## (54) AUTOMATIC MEASURING APPARATUS FOR VOLATILE ORGANIC COMPOUND IN SEWAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for automatically measuring volatile organic compounds in sewage.

SOLUTION: A pipe 3 is drawn from a drain 1 to an analysis chamber for volatile organic compounds in sewage and then returned to the drain 1. The pipe 3 is laid in this manner. While a sewage is circulated in the pipe 3 by a pump 2, the sewage is intermittently and automatically sampled from the pipe of the analysis chamber to a vial. Volatile organic compounds in the sewage are automatically measured according to a head space-gas chromatography.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-142385

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月20日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	特許記号	P I	
G 0 1 N 30/24		G 0 1 N 30/24	A
30/04		30/04	A
30/28		30/28	A
30/68		30/68	Z
30/88		30/88	C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 P)			

(21) 出願番号 特願平9-310690

(22) 出願日 平成9年(1997) 11月12日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 田口 政光

茨城県鹿嶋市神栖町東和田35番地 三菱瓦斯化学株式会社鹿嶋工場内

(72) 発明者 堀見 一昭

茨城県鹿嶋市神栖町東和田35番地 三菱瓦斯化学株式会社鹿嶋工場内

(72) 発明者 浮田 英治

茨城県鹿嶋市神栖町東和田35番地 三菱瓦斯化学株式会社鹿嶋工場内

(54) 【発明の名称】 排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置

(57) 【要約】

【課題】 排水中の揮発性有機化合物の自動測定方法を提供する。

【解決手段】 排水溝からパイプを、排水中の揮発性有機化合物の分析室まで引き込んだ後、上記排水溝に戻す様に配管し、ポンプによってパイプに排水を循環せしめ、上記分析室のパイプから間欠的に、バイアルに自動サンプリングし、ヘッドスペースーガスクロマトグラフ法で排水中の揮発性有機化合物を自動測定するための装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排水溝からパイプを、排水中の揮発性有機化合物の分析室まで引き込んだ後、上記排水溝に戻す様に配管し、ポンプによってパイプに排水を循環せしめ、上記分析室のパイプから間欠的に、バイアルに自動サンプリングし、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法で排水中の揮発性有機化合物を自動的に測定させることを特徴とする排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置。

【請求項 2】 該パイプ配管中にフィルターを一個以上設けた請求項 1 記載の排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置。

【請求項 3】 所定温度に保たれた恒温槽内のバイアルに排水が自動的にサンプリングされ、所定の温度で所定の時間が経過した後、バイアルの気相の一部が自動的にガスクロマトグラフに導入された後、バイアルの排水が自動的に排出される機構を備えた請求項 2 記載の排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置。

【請求項 4】 ガスクロマトグラフのキャリアーガスがヘリウムであり、検出器が水素炎イオン化検出器である

請求項 1 記載の排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置。

【請求項 5】 上記揮発性有機化合物がハロゲン化炭化水素である請求項 1 記載の排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置。

【請求項 6】 上記揮発性有機化合物がジクロロメタンである請求項 1 記載の排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】工場または事業場から公共用水域に排出される水には、特定物質の排水基準が総理府令で定められているため、排水中の特定物質について監視する必要があった。本発明は排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置に関する。

【0002】

【従来の技術】水質汚濁防止法の有害物質に指定され排水基準が設定されている揮発性有機化合物の測定方法は、日本工業規格に「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」(以下、JIS K0125と略記する。)が公定法として知られている。

【0003】その一つとして、試料をバッチ瓶に取り、これにマイクロシリンジを用いて内標準液を加えた後、バッチ瓶をトラップ管と接続し、一定温度に保持しながらバブラーを通してバッチガスを一定量通気して、揮発性有機化合物をトラップ管の吸着剤に吸着させた後、加熱して一定温度のまま保持し、吸着されていた揮発性有機化合物をガスクロマトグラフに導入し、分析するバッチ・トラップ-ガスクロマトグラフ法が知られていた。(JIS K0125の5、3)

【0004】また、バイアルに塩化ナトリウムを試料量の30%ほり、これに試料をバイアルの容量の60~85%ほり、更に内標準液を加え、バイアルに蓋をし、塩化ナトリウムが溶けるまでバイアルを振り混ぜた後、バイアルを一定温度に保持したまま気相と液相が平衡になるまで静置した後、バイアルの気相の一定量ほり、ガスクロマトグラフに導入し、分析するヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法が知られていた。(JIS K0125の5、4)

【0005】しかしながら、試料を採取するため、排水を試料採取容器を採取試料で数回共洗いしてから、泡立たないように試料を採取容器に満たし直ちにキャップをしめ、その後直ちに上記の方法によって、測定しなければならず、非常に手間がかかるため、一日に多くの回数測定することは困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題点に鑑み、排水中の揮発性有機化合物の排水基準以下の測定が可能で、且つ排水のサンプリング及び測定の自動化が出来れば、24時間連続の測定も可能となる。それ故、排水中の揮発性有機化合物の量を定常的に監視することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討を重ねた結果、分析の感度は、バッチ・トラップ-ガスクロマトグラフ法が優れるが、装置が複雑となり連続測定という目的にはそぐはない。一方、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法はバッチ・トラップ-ガスクロマトグラフ法より感度は劣るが、装置が簡便で連続化が容易であり、且つある工夫によって排水基準値オーダーの測定ができることを見出した。

【0008】

【発明の実施の形態】即ち、本発明は、排水溝からパイプを排水中の揮発性有機化合物を分析する分析室まで引き込んだ後、上記排水溝に戻す様に配管し、ポンプによってパイプに排水を循環せしめ、上記分析室のパイプから間欠的に、バイアルに自動サンプリングし、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法で排水中の揮発性有機化合物を自動的に測定させてなる排水中の揮発性有機物の自動測定装置である。

【0009】本発明で用いられるパイプは、銅鉄管、ステンレス管、プラスチック管(テフロン管、ポリエチレン管等)であり、好ましくは、ステンレス管またはテフロン管が使用される。内径としては、10~50mmのものが通常使用される。10mm未満であると、排水中に含まれる異物によって、パイプが閉塞することがあり、50mmを超えると、ポンプが大きなものが必要となり、経済的でない。また、配管の長さがあまり長いと、排水と分析の時間的スレが大きくなるので、排水溝から分析室までのパイプの長さは、短いほど好ましく、200m以下で

ある。

【0010】本発明で用いられるポンプは、渦巻きポンプ、カスケードポンプ、ダイヤフラムポンプ等が例示され特に制限はないが、価格面・保守性の点で渦巻きポンプが好ましい。ポンプを水中に設置することは、揮発性有機化合物の揮散を防止するにより好ましい。ポンプの能力は、パイプの内径および長さによって異なるが、揚程が3〜50mで、吐出量が0.1〜250L/分である。

【0011】本発明においては、パイプ配管中にフィルターを設置することが好ましく、フィルターとしては、ステンレス製またはポリプロピレン製のカートリッジフィルターが好ましい。通常、このフィルターは、メンテナンスを考慮して、少なくとも2個以上設置することが好ましい。そして、ポンプに近い側の一次フィルターのメッシュは20〜100が好ましく、パイプに入る手前の二次フィルターのメッシュは200〜500が好ましい。カートリッジフィルターの容量は、小さい方が好ましいが、メンテナンスの面からはフィルターの面積が大きい方が好ましいため、通常、0.2〜5Lのものが用いられるが、排水の水質に応じて他のものも適宜選択される。

【0012】本発明で用いられるバイアルは、容量が10〜150mlで、特に材質は問わないが、溶出性・透明性の点でガラス製が好ましい。該バイアルを保温するための恒温槽は、容量としては、1〜15Lのものが、通常使用される。設定温度としては、25〜100℃であり、精度としては、設定温度に対して、±0.5℃下である。

【0013】本発明で用いられるヘッドスペース・ガスクロマトグラフのカラムとしては、内径0.2〜0.32mm、長さ25〜60m、もしくは内径0.5〜0.75mm、長さ50〜120mの溶融シリカ、または硬質ガラス製のものであって、内面にフェニルメチルポリシロキサンを0.1〜3.0μmの厚さで被覆されたキャピラリーカラム、又はこれと同等の分離能力を有するものが使用される。ガスクロマトグラフの検出器としては、通常、電子捕獲型検出器または水素炎イオン化検出器が用いられる。そして、絶対検量法によって、排水中の揮発性有機化合物の濃度を測定する。

【0014】本発明の適用可能な揮発性有機化合物としては、ジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、四塩化炭素、トリクロロメタン、トリブロモメタン、ブロモジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、シス-1,3-ジクロロ-1-プロペン、トランス-1,3-ジクロロ-1-プロペン及び1,4-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素を挙げるこ

とができる。

【0015】通常、排水には測定対象物質の他に共存物質が含まれている場合が多いため、ガスクロマトグラフによる分析では、一般に昇温分析法が行われる。キャリアーガスとして窒素を使用するとベースラインが上昇する傾向があり、またクロマトグラムの各ピークの分離も悪い。分析する揮発性有機化合物がハロゲン化炭化水素の場合、検出器として電子捕獲型検出器をしようする場合は、検出感度が高いのでキャリアーガスとして窒素を使用しても分析誤差は無視しうるが、電子捕獲型検出器は、放射性物質を使用するための種々の規制がある。一方、水素炎イオン化検出器を使用すると、電子捕獲型検出器に比べて検出感度が低いため、キャリアーガスとして窒素を使用すると分析誤差が大きくなる欠点がある。ところが、キャリアーガスとしてヘリウムを用いると、昇温分析法を行ってもベースラインがほとんど上昇せず、またクロマトグラムの各ピークの分離も良く、分析誤差もほとんどなく分析が可能である。そのため、キャリアーガスとしてヘリウムを用いて、水素炎イオン化検出器を使用して分析することが好ましい。

【0016】また、分析の感度を上げるため、必要に応じて排水中に飽和食塩水を適宜添加しても良い。その場合、検量線も同条件で作成する。

【0017】以下、図面に基いて本発明を詳細に説明する。

【0018】図1は、本発明の排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置である。排水溝1に水中ポンプ2を設置し、水中ポンプ2によって、排水を排水循環パイプ3に循環させる。この排水循環パイプ3には直列に2個のカートリッジフィルター4が設置されており、カートリッジフィルター4の後に排水をサンプリングするため分岐ラインがある。その先に電磁ポンプ5が設置されており、この電磁ポンプ5により、所定の温度に設定された恒温槽6内に設置されたバイアル7に排水を間欠的に供給する。バイアル7の上部及び下部には電磁弁8が設置され、シーケンス制御により一定量の排水がバイアル7に自動供給される。バイアル7にサンプリングされた排水中の揮発性有機化合物の気相濃度が平衡に達するまで所定時間静置した後、バイアル7の一定量の気相がキャリアーガス導入口11からキャリアーガスによってガスクロマトグラフ9に導入され、揮発性有機化合物の量が測定され、データ処理装置10で排水中の揮発性有機化合物濃度が算出される。一方、ガスクロマトグラフ9に一定量の気相が導入された後のバイアル7の排水は、シーケンス制御により電磁弁8が開いて排出された後、バイアル7に新たに排水が自動供給され、自動測定を繰り返す。

【0019】

【実施例】以下、実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0020】実施例1

揚程3mの水中ポンプを排水溝に設置し、8L/分の流量で15A（内径約16.1mm）のステンレス製のパイプを用いて、排水を排水溝と分析室の間を循環させた。排水溝から分析室（排水箇所）までの配管長は5mで、配管の途中にポリプロピレン製の115メッシュと400メッシュのカートリッジフィルター（各容量2リットル）を直列に設置し、排水中の浮遊物を除去した。浮遊物が除かれた排水を吐出量38ml/分の電磁ポンプを用いて、排水循環パイプから内容積90mlのガラス製バイアルに自動供給した。バイアルへの自動供給はバイアル上部及び下部についている電磁弁のシーケンス制御により、バイアルの下から吸入され、満水後、バイアル上部から吸入されたキャリアーガスのよって、バイアル下部から排出する共洗い（給水-排水）を3回繰り返した後、バイアル内容積の60%の水位まで給水される。このバイアルは60℃の恒温槽内に設置されており、給水完了後、50分間静置・保温され、排水中に含まれるジクロロメタンをバイアルの気相濃度と平衡に到達させる。保温終了後、シーケンス制御により、バイアルの気相が計量管に採取された後、キャリアーガスによって一定量の気相がガスクロマトグラフに導入され、測定が開始される。測定が終了したら、結果はデータ処理装置で自動演算され、排水中のジクロロメタン濃度として記録紙に打ち出される。

## 【0021】（ガスクロマトグラフの分析条件）

ガスクロマトグラフ：島津製作所製GC-17A

検出器：水素炎イオン化検出器

キャリアーガス：ヘリウム（純度：99.9999 容重%以上）

キャピラリーカラム：DB-VRX、内径0.45mm×75m、膜厚2.55µm

カラム室温度：40～80℃まで5℃/分で昇温、80℃で1分保持後、10℃/分で180℃まで昇温、180℃で5分保持

データ処理装置：島津製作所製クロマトパックCR7APIUS

【0022】測定の結果、ジクロロメタン濃度は0.07mg/Lであった。同じ排水を公定法（JIS K0125の5.2の方法：ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法）で測定した結果は0.069mg/Lであり良く一致していた。

【0023】100Lの排水を密閉系で循環し、70分サイクルで24時間自動測定した以外は実施例2と同様にジクロロメタン濃度を測定した。測定回数は20回を数え、測定結果は、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.06mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/L、0.07mg/Lであった。

L、0.07mg/Lであり、再現性も十分であった。

## 【0024】比較例1

専任の測定者1名がヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて公定法（JIS K0125の5.2の方法）に従い、実施例2と同じ排水の排水中のジクロロメタン濃度を9時間にわたって測定した。測定回数は7回に限界で、測定結果は、0.070mg/L、0.069mg/L、0.070mg/L、0.068mg/L、0.070mg/L、0.069mg/L、0.070mg/Lであった。

## 【0025】比較例2

キャリアーガスを窒素（純度99.9995容重%以上）に変更した以外は、実施例2と同様にジクロロメタン濃度を測定した。測定結果は、0.15mg/L、0.12mg/L、0.13mg/L、0.09mg/L、0.10mg/L、0.14mg/L、0.15mg/L、0.11mg/L、0.15mg/L、0.15mg/L、0.15mg/L、0.12mg/L、0.10mg/L、0.11mg/L、0.14mg/L、0.09mg/L、0.10mg/L、0.09mg/L、0.13mg/L、0.11mg/Lであった。ジクロロメタンのピークと排水中に含まれる共存物のピークとの分離が悪く測定値に誤差が生じた。

## 【0026】実施例3

実施例1の装置を使い、排水溝の排水中のジクロロメタン濃度を70分サイクルで一ヵ月間連続運転を行った。一ヵ月後の排水中のジクロロメタン濃度は0.04mg/Lであり、同時に公定法（JIS K0125の5.2の方法）で測定した結果、0.043mg/Lと良く一致していた。また、この間、何のメンテナンスも不要であり、70分毎に出る測定結果は集中制御室に伝送され、排水中のジクロロメタン濃度を監視した。

## 【0027】

【発明の効果】本発明の方法によれば、排水中の突発物に影響されることがなく、自動的に排水をサンプリングすることができ、揮発性有機化合物を一定サイクルで自動測定が可能になったため、繰り返し自動で測定ができ、排水の監視装置として利用できる。

## 【図面の簡単な説明】

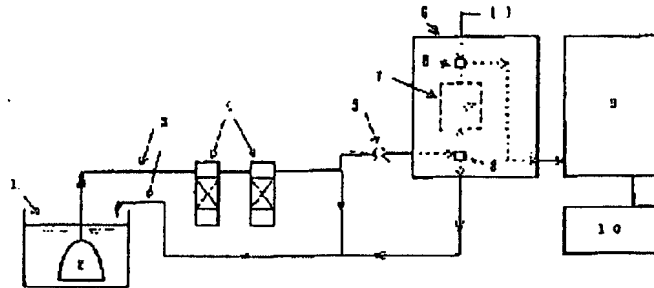
【図1】本発明の排水中の揮発性有機化合物の自動測定装置のフローシート図である。

## 【符号の説明】

- 1 排水溝
- 2 水中ポンプ
- 3 排水循環パイプ
- 4 カートリッジフィルター
- 5 電磁ポンプ
- 6 恒温槽
- 7 バイアル
- 8 電磁弁
- 9 ガスクロマトグラフ
- 10 データ処理装置
- 11 キャリヤーガス導入口

【図 1】

加水中の硬水除有機化合物体の自動調整装置



BEST AVAILABLE COPY